



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

⑯ ⑯ **Offenlegungsschrift**  
⑯ ⑯ **DE 199 43 103 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:

**C 01 B 33/113**

C 04 B 35/622

C 04 B 35/14

**DE 199 43 103 A 1**

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 199 43 103.5

⑯ ⑯ Anmeldetag: 9. 9. 1999

⑯ ⑯ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

⑯ ⑯ Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ ⑯ Vertreter:

Franke, E., Dr., 81737 München

⑯ ⑯ Erfinder:

Schwertfeger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 84453  
Mühldorf, DE; Weis, Johann, Dipl.-Chem. Dr., 82054  
Sauerlach, DE; Ritter, Peter, 87471 Durach, DE;  
Molter, Achim, 87463 Dietmannsried, DE;  
Schweren, Wolfgang, 87437 Kempten, DE; Frey,  
Volker, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE;  
Scherm, Hans-Peter, Dipl.-Chem. Dr., 84547  
Emmerting, DE

⑯ ⑯ Entgegenhaltungen:

DE	44 40 104 C2
DE	37 41 393 A1
US	56 96 041
EP	06 53 381 B1
EP	03 18 100 A2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Hochgefüllte SiO<sub>2</sub>-Dispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

⑯ ⑯ Die Erfindung betrifft hochgefüllte SiO<sub>2</sub>-Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verfahren, um aus der Dispersion poröse, amorphe SiO<sub>2</sub>-Formkörper mit extrem hohen Füllgraden herzustellen.

Bei der erfindungsgemäßen Dispersion handelt es sich um eine homogene, sehr gut gießfähige Dispersion von amorphen, SiO<sub>2</sub>-Partikeln in einem Dispersionsmittel, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie einen Füllgrad von mindestens 80 Gew.-% an amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikeln aufweist.

**DE 199 43 103 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochgefüllte  $\text{SiO}_2$ -Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verfahren um aus der Dispersion poröse amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper mit extrem hohen Füllgraden herzustellen, diese Formkörper und ihre Herstellung.

5 Poröse, amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt.

Ferner können aus amorphen, porösen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern mittels Sinterung und/oder Schmelzen Quarzgüter aller Art hergestellt werden. Hochreine poröse  $\text{SiO}_2$ -Formkörper können dabei z. B. als "preform" für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch Tiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen hergestellt werden.

10 Unabhängig von der Verwendung der porösen Formkörper ist man immer bestrebt, einen möglichst endkonturnahen Formkörper herzustellen. Daß heißt, im Laufe der Herstellung des Formkörpers darf nur wenig bis überhaupt kein Schrumpf auftreten.

15 Poröse  $\text{SiO}_2$ -Formkörper können prinzipiell mittels Verpressen entsprechender  $\text{SiO}_2$ -Pulver, oder über einen naßchemischen Prozeß hergestellt werden.

Bei den aus der Keramik bekannten Verfahren zum Verpressen von Pulvern z. B. kalt oder heiß isostatischen Preßverfahren müssen in der Regel Bindemittel organischer Natur zugesetzt werden, um einen stabilen Grünkörper zu erhalten. Diese Bindemittel müssen in einem späteren Schritt wieder herausgelöst oder verbrannt werden. Daß ist technisch aufwendig, teuer und führt zu ungewollten Verunreinigungen, die es insbesondere bei der Herstellung von Tiegeln zum Ziehen von Siliziumeinkristallen unbedingt zu vermeiden gilt.

20 Der bevorzugte Weg zur Darstellung von porösen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern ist daher der naßchemische Weg. Ein aus der Literatur bekanntes Verfahren ist der Sol-Gel Prozeß. Dabei geht man im allgemeinen von in Lösemitteln gelösten siliziumhaltigen Monomeren aus (Sol), die mittels Hydrolyse und/oder Polykondensation ein nanoporöses dreidimensionales  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk (Gel) bilden. Durch unterkritische oder überkritische Trocknung wird dann der poröse Formkörper erhalten. Neben den zumeist teuren Ausgangsstoffen können dabei nur Gele mit einem Feststoffgehalt von etwa 10–20 Gew.-% erhalten werden. Beim unterkritischen Trocknen kommt es daher zu einem extrem hohen Schrumpf, wodurch endkonturnaher Formkörper nicht reproduzierbar hergestellt werden können. Wird eine überkritische Trocknung durchgeführt, so schrumpft der Formkörper zwar nicht, er hat dann aber nur einen Feststoffgehalt von 10–20 Gew.-%.

25 30 Ein Weg um  $\text{SiO}_2$ -Formkörper mit einem höheren Feststoffgehalt zu erhalten, ist in EP 705797 beschrieben. Hier werden dem Sol zusätzlich hochdisperse Kieselsäureteilchen (sog. Fumed Silica) zugesetzt. Damit kann ein Feststoffgehalt von etwa 40 Gew.-% erhalten werden. Jedoch ist die Herstellung des Sols weiterhin teuer und die Trocknung aufwendig.

Ein weiteres Verfahren ist in EP 318100 beschrieben. Dabei wird eine Dispersion aus hochdisperser Kieselsäure (fumed Silica), mit Teilchen im Größenbereich von 10–500 nm in Wasser hergestellt. Nach dem Formen und Erstarren der Dispersion wird mittels Trocknung der entsprechende Formkörper erhalten. Dabei erhält man Feststoffgehalte von bis zu 60 Gew.-%.

35 40 EP 653381 und DE-OS 22 18 766 offenbaren ein Schlickergußverfahren bei dem eine Dispersion aus Quarzglasteilchen mit einer Partikelgröße von 0,45 bis 70  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 1–10  $\mu\text{m}$  in Wasser hergestellt wird. Der erreichbare Feststoffanteil der Dispersion liegt zwischen 78 und 79 Gew.-%. Die Dispersion wird anschließend in einer porösen Form durch langsamen Wasserentzug verfestigt und nach Entformung getrocknet. Durch dieses Verfahren sind zwar Formkörper mit recht hohen Feststoffgehalten herstellbar, jedoch ist das Schlickergußverfahren aufgrund des diffusions-abhängigen Wasserentzuges sehr zeitintensiv und nur für dünnwandige Formteile anwendbar. Ferner kann der Wasserentzug mittels poröser Formen zu einem unerwünschten Dichtegradienten innerhalb des Formkörpers führen.

45 50 Will man auf ein aufwendiges Schlickergußverfahren verzichten und trotzdem möglichst endkonturnaher Formkörper herstellen, so müssen Dispersionen mit extrem hohen Feststoffanteil verwirklicht werden. Dies führt in der Praxis zu großen Problemen, da dispergierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel einen stark thixotropen Effekt verursachen. Während des Dispergierens tritt eine dilatante Phase auf. Das macht sich dadurch bemerkbar, daß die Viskosität der Suspension mit zunehmender Scherung ansteigt. Um eine noch gut gießfähige, jedoch hochgefüllte Dispersion zu erreichen, bedarf es einem aufwendigen Verfahren mit einem Wechsel von geringer Scherung während des Einröhrens und hoher Scherung während des Homogenisierens.

55 60 Wegen der sehr raschen Verfestigung einer solch hochgefüllten Suspension bereitet es auch Schwierigkeiten, eine homogene Formung der Dispersion zu verwirklichen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln hochgefüllte, homogene und sehr gut gießfähige Dispersion zur Verfügung zu stellen.

65 Diese Aufgabe wird durch eine homogene Dispersion von amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in einem Dispersionsmittel gelöst, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 80 Gew.-% an amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln aufweist.

Vorzugsweise weist die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 83 Gew.-% an amorphen,  $\text{SiO}_2$ -Partikeln auf.

Besonders bevorzugt weist die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 86 Gew.-% an amorphen,  $\text{SiO}_2$ -Partikeln auf.

70 Die Obergrenze des Füllgrades an amorphen,  $\text{SiO}_2$ -Partikeln liegt vorzugsweise bei etwa 95 Gew.-%, wenn als Dispersionsmittel Wasser verwendet wird, bzw. bei einem entsprechenden Wert, wenn ein Dispersionsmittel einer anderen Dichte verwendet wird.

75 Als Dispersionsmittel können polare oder unpolare organische Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole, Ether, Ester, organische Säuren, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder Wasser oder deren Mischungen vorliegen.

80 Vorzugsweise liegen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, oder Azeton oder Wasser oder deren Mischungen vor. Besonders bevorzugt liegen Azeton und Wasser oder deren Mischungen vor, ganz besonders bevorzugt liegt Wasser vor.

Besonders bevorzugt werden die oben beschriebenen Dispersionsmittel in hochreiner Form verwendet, wie sie z. B. nach literaturbekannten Verfahren erhalten werden können oder käuflich erhältlich sind.

Bei der Verwendung von Wasser wird vorzugsweise speziell gereinigtes Wasser verwendet, das einen Widerstand von  $\geq 18$  MegaOhm · cm aufweist.

Vorzugsweise wird dem Wasser eine mineralische Säure, wie z. B. HCl, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Kieselsäure oder ionogene Zusatzstoffe wie z. B. Fluorsalze zugesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei der Zusatz von HCl oder HF, ganz besonders bevorzugt HF. Es können auch Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollte in der Dispersion ein pH-Wert von 2-7, vorzugsweise 3-5 eingestellt werden.

Alternativ und ebenfalls bevorzugt kann dem Wasser eine mineralische Base zugesetzt werden, wie z. B. NH<sub>3</sub>, NaOH oder KOH. Besonders bevorzugt ist NH<sub>3</sub> und NaOH, ganz besonders bevorzugt NH<sub>3</sub>. Es können aber auch Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollte ein pH-Wert von 7-11, vorzugsweise 9-10 eingestellt werden.

Die Herabsetzung bzw. Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Verringerung der Thixotropie, so daß ein höherer Füllgrad erreicht werden kann und die Dispersion flüssiger und leichter formbar ist.

Als amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel sind vorzugsweise SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer möglichst runden und kompakten Morphologie vorhanden.

Die spezifische Dichte der SiO<sub>2</sub>-Partikel sollte bevorzugt zwischen 1,0 und 2,2 g/cm<sup>3</sup> liegen. Besonders bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 1,8 und 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Insbesondere bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 2,0 und 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

Bevorzugt sind ferner SiO<sub>2</sub>-Partikel mit  $\leq 3$  OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> auf ihrer äußeren Oberfläche, besonders bevorzugt  $\leq 2$  OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup>, und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup>.

Die amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel sollten eine Korngrößenverteilung mit einem D50-Wert zwischen 1-200 µm, bevorzugt zwischen 1-100 µm, besonders bevorzugt zwischen 10-50 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 10-30 µm aufweisen. Ferner ist eine möglichst enge Partikelverteilung von Vorteil.

Bevorzugt sind amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer BET-Oberfläche von 0,001 m<sup>2</sup>/g-50 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von 0,001 m<sup>2</sup>/g-5 m<sup>2</sup>/g, ganz besonders bevorzugt von 0,01 m<sup>2</sup>/g-0,5 m<sup>2</sup>/g.

Die amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel sollten vorzugsweise einen kristallinen Anteil von höchstens 1% aufweisen. Vorzugsweise sollten sie ferner eine möglichst geringe Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel zeigen.

Diese Eigenschaften haben amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel unterschiedlicher Herkunft, wie z. B. nächgesinterte Kieselsäure (Fused Silica) sowie jede Art von amorphem gesinterten oder kompaktiertem SiO<sub>2</sub>. Sie sind daher vorzugsweise zur Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersion geeignet.

Entsprechendes Material lässt sich in an sich bekannter Art und Weise in der Knallgasflamme herstellen. Es ist auch käuflich erhältlich, z. B. unter der Bezeichnung Exelica® bei Tokoyama, Japan.

Wenn obige Kriterien erfüllt werden, können auch Partikel anderer Herkunft verwendet werden, wie z. B. Naturquarz, Quarzglassand, glasige Kieselsäure, zermahlene Quarzgläser bzw. gemahlener Quarzglasabfall sowie chemisch hergestelltes Kieselglas, wie z. B. gefällte Kieselsäure, hochdisperse Kieselsäure (Fused Silica, hergestellt mittels Flammenpyrolyse), Xerogele, oder Aerogele.

Bei den amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikeln handelt es sich bevorzugt um gefällte Kieselsäuren, hochdisperse Kieselsäuren, Fused Silica oder kompaktierte SiO<sub>2</sub>-Partikel, besonders bevorzugt um hochdisperse Kieselsäure oder Fused Silica, ganz besonders bevorzugt um Fused Silica. Mischungen der genannten unterschiedlichen SiO<sub>2</sub>-Partikel sind ebenfalls möglich und bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt werden amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer unterschiedlichen Korngrößenverteilung eingesetzt. Solche SiO<sub>2</sub>-Partikel erhält man durch Beimischung an SiO<sub>2</sub>-Partikeln, wie z. B. Fused oder Fumed Silica mit einer Korngröße von 1-100 nm, bevorzugt 10 bis 50 nm, in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% zu den o. g. amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel.

Die nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Partikel fungieren dabei als eine Art anorganischer Binder zwischen den wesentlich größeren SiO<sub>2</sub>-Partikeln, nicht aber als Füllmaterial um einen höheren Füllgrad zu erreichen.

Solche SiO<sub>2</sub>-Partikel besitzen in der Dispersion bevorzugt eine bimodale Partikelgrößenverteilung.

In einer besonderen Ausführungsform liegen die oben beschriebenen Partikel in hochreiner Form vor, d. h. mit einem Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von  $\leq 300$  ppmw (parts per million per weight), bevorzugt  $\leq 100$  ppmw, besonders bevorzugt  $\leq 10$  ppmw und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  ppmw.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können der Dispersion auch Zusatzstoffe wie z. B. Glasfaser, Glasbruch, Glaspartikel zugesetzt werden. Bevorzugt werden Kieselglasfasern zugesetzt.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform kann die Dispersion zusätzlich Metallpartikel, Metallverbindungen oder Metallsalze enthalten. Bevorzugt sind dabei Verbindungen, die im Dispersionsmittel löslich sind, besonders bevorzugt sind wasserlösliche Metallsalze.

Die Zusatzstoffe Metallpartikel, Metallverbindungen oder Metallsalze können während und/oder nach der Herstellung der Dispersion zugesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren, das eine Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersion auf sehr einfache Weise erlaubt. Das erfundungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel mit möglichst runder und kompakter Form in ein vorgelegtes Dispersionsmittel eingearbeitet werden, wobei die Ausbildung eines dilatanten Verhaltens weitgehend unterdrückt wird.

Dabei kann auf den Zusatz von Verflüssigern, insbesondere solchen mit organischen Komponenten gänzlich verzichtet werden.

Die Ausbildung eines dilatanten Verhaltens kann beispielsweise dadurch unterdrückt werden, daß die Zugabe der SiO<sub>2</sub>-Partikel zu dem vorgelegten Dispersionsmittel langsam erfolgt und zu Beginn der Zugabe erst sehr langsam, später zum Ende hin schneller geführt wird.

# DE 199 43 103 A 1

Bei der Dispergierung wird das Dispersionsmittel vorgelegt und die SiO<sub>2</sub>-Partikel langsam und bevorzugt stetig zugegeben. Die SiO<sub>2</sub>-Partikel können aber auch in mehreren Schritten (portionsweise) zugegeben werden.

Über die Auswahl der SiO<sub>2</sub>-Partikelgröße und Korngrößen lässt sich die Porengröße und Verteilung im aus der Dispersionsmittel hergestellten Formkörper gezielt einstellen.

5 Als Dispergiergeräte können alle dem Fachmann bekannten Geräte und Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt sind ferner Geräte, die keine Metallteile enthalten, die mit der Dispersion in Berührung kommen könnten, um eine Metallkontamination durch Abrieb zu vermeiden.

Die Dispergierung sollte bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C, bevorzugt zwischen 5°C und 30°C erfolgen.

10 Vor, und/oder während und/oder nach der Dispergierung können mittels dem Fachmann bekannter Methoden, wie z. B. Vakuum, die eventuell in der Dispersion enthaltenen Gase wie z. B. Luft entfernt werden. Bevorzugt wird dies während und/oder nach der vollständigen Dispergierung durchgeführt.

15 Eine so hergestellte stabile homogene Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 80 Gew.-% ist für mindestens 2 h, bevorzugt für 30 min, besonders bevorzugt für mindestens 10 min gießfähig.

20 Darüber hinaus war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein einfaches, schnelles und billiges Verfahren bereit zu stellen, mit dem aus den erfundungsgemäßen Dispersionsmitteln poröse und amorphe SiO<sub>2</sub>-Formkörper mit extrem hohen Füllgraden hergestellt werden können, das nicht die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile aufweist.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren umfassend die Schritte

1) Herstellung einer Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Partikeln,

2) Überführen der Dispersion in eine Form,

20 3) Entformen des Formkörpers nach dem Erstarren der Dispersion,

4) Trocknung des Formkörpers,

dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Partikeln ein Füllgrad von mindestens 80 Gew.-% an SiO<sub>2</sub>-Partikeln erreicht wird.

25 Vor der Überführen der Dispersion in eine Form (Schritt 2)) kann die Dispersion noch eine pH-Wert Änderung mittels mineralischer Säuren oder Basen unterzogen werden.

Bevorzugt sind als Säuren HCl, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Kieselsäure, sowie als Basen NH<sub>3</sub>, NaOH und KOH. Besonders bevorzugt ist HCl, HF bzw. NH<sub>3</sub> und NaOH, ganz besonders bevorzugt HF und NH<sub>3</sub>. Dabei sollte ein pH-Wert von 2–7 bzw. 7–11, vorzugsweise 3–5 bzw. 9–10 eingestellt werden.

30 Das Überführen der Dispersion in eine Form erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise, wie z. B. durch Gießen in eine Form.

Das Formen kann bei Temperaturen von 0°C bis zum Siedepunkt des Dispersionsmittels durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen 20°C und 30°C.

35 Als Formen eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Formen. Dabei können je nach gewünschtem Formkörper Formen mit und ohne Kern verwendet werden. Ferner können die Formen ein- und mehrteilig sein. Tiegelartige Formen sollten bevorzugt mindestens 1° konisch sein, um ein Entformen zu erleichtern.

40 Als Materialien eignen sich prinzipiell alle Materialien, wie sie üblicherweise auch in der Keramik verwendet werden. Bevorzugt sind dabei Materialien, die eine geringe Adhäsion zur Dispersion zeigen, wie z. B. Kunststoffe, Silicone, Glas, Kieselglas oder Graphit. Besonders bevorzugt sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyamid, Siliconkautschuk und Graphit. Ganz besonders bevorzugt ist PTFE und Graphit.

45 Ferner können auch beschichtete Materialien, wie z. B. mit PTFE beschichtete Metalle verwendet werden.

Bevorzugt sollte die Form eine möglichst glatte Oberfläche, z. B. eine polierte Oberfläche haben.

Die Form kann porös oder nicht porös, gasdurchlässig oder gasundurchlässig sein. Bevorzugt ist eine gasdurchlässige Form. Ferner kann die Form elastisch oder unelastisch sein.

50 In einer besonderen Ausführungsform besteht die Form aus einer Folie bzw. einem Folienschlauch. Diese Art der Form eignet sich besonders zur Herstellung von Stangen und Rohren, wie in EP 318100 beschrieben.

Als Folie kann prinzipiell jede Arten von Folie verwendet werden. Bevorzugt sind Folien aus Materialien wie z. B. PE, PP, PET, PTFE, Cellulose, faserfleißverstärkte Cellulose oder Polyamid.

55 In einer besonderen Ausführungsform entzieht die Form der Dispersion einen Teil des Dispersionsmittels. Hierbei können alle dem Fachmann bekannten Arten des Schlickergusses durchgeführt werden, wie z. B. in DE OS 22 18 766 beschrieben.

60 Darüber hinaus kann ein rotationssymmetrischer Formkörper auch mittels dem Fachmann bekannter Methoden der Formgebung, wie z. B. Eindrehverfahren oder Schleudergeräuscherfahren, erhalten werden.

Weiterhin kann ein Formkörper auch außen und/oder innen an einem vorgegebene Formkörper geformt werden. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden verwendet werden, wie z. B. in der EP 473104 beschrieben. Dadurch sind z. B. Kieselglasrohre oder Stangen mit porösen Innen- und/oder Außenbereichen darstellbar. Ferner können auf diese Weise auch Formkörper bestehend aus unterschiedlichen Schichten hergestellt werden.

65 In Schritt 3) wird die erstarnte Dispersion als formstabilen Formkörper entformt. Das Erstarren der Dispersion ist zeitlich abhängig vom Füllgrad, der Partikelverteilung, der Temperatur und dem pH-Wert der Dispersion. Bevorzugte Temperaturen zum Erstarren sind Temperaturen zwischen -196°C und dem Siedepunkt des Dispersionsmittels, bevorzugt sind Temperaturen zwischen -76°C und 50°C, besonders bevorzugt zwischen -20°C und 30°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 0°C und 30°C.

70 In der Regel erfolgt ein Erstarren zu einem formstabilen Formkörper innerhalb von einer Minute bis 24 Stunden, bevorzugt sind Zeiten zwischen einer Minute und 6 Stunden.

75 Beim Erstarren der Dispersion zu einem formstabilen Formkörper tritt kein merklicher Schrumpf auf. Bevorzugt ist ein linearer Schrumpf zwischen 0 und 0,5%.

Wenn ein kleiner Teil des Dispersionsmittels aus der Form durch Verdunstung entweichen kann, beschleunigt dies das Erstarren der Dispersion.

78 Damit der Formkörper sich besser zerstörungsfrei und rißfrei aus der Form entnehmen lässt, kann vor dem Befüllen mit

# DE 199 43 103 A 1

der erfundungsgemäßen Dispersion die Form mit einem dem Fachmann bekannten geeigneten Formtrennmittel versehen werden. Ein bevorzugtes Formtrennmittel ist z. B. Graphit.

Die eigentliche Entformung erfolgt nach der dem Fachmann bekannten Art und Weise.

Weiterhin ist auch eine Entformung durch Bildung einer Wasserschicht zwischen Formkörper und Form möglich, die z. B. über das Anlegen einer Spannung generiert wurde. Dabei sind alle dem Fachmann bekannten Methoden möglich, wie sie z. B. in US 5578101 beschrieben werden.

In Schritt 4) erfolgt das Trocknen des aus Schritt 3) erhaltenen Formkörpers. Das Trocknen erfolgt dabei mittels dem Fachmann bekannten Methoden wie z. B. Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z. B. Stickstoff oder Luft oder Kontakttrocknung. Auch eine Kombination der einzelnen Trocknungsmethoden ist möglich. Bevorzugt ist eine Trocknung mittels heißer Gase.

Prinzipiell ist es erfundungsgemäß natürlich ebenso möglich, die Schritte 3) und 4) in geänderter Reihenfolge durchzuführen.

Das Trocknen erfolgt bei Temperaturen im Formkörper zwischen 25°C und dem Siedepunktes des Dispergiermittels in den Poren des Formkörpers.

Die Trockenzeiten sind abhängig vom zu trocknendem Volumen des Formkörpers, der maximalen Schichtdicke, dem Dispergiermittel und der Porenstruktur des Formkörpers.

Beim Trocknen des Formkörpers tritt ein geringer Schrumpf auf. Der Schrumpf ist abhängig vom Füllgrad des feuchten Formkörpers. Bei einem Füllgrad von 80 Gew.-% ist der Volumenschrumpf  $\leq 2,5\%$  und der lineare Schrumpf  $\leq 0,8\%$ . Bei höherem Füllgrad ist der Schrumpf geringer.

In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von  $\leq 300$  ppmw, bevorzugt  $\leq 100$  ppmw, besonders bevorzugt  $\leq 10$  ppmw und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  ppmw auf.

Bei dem auf diese Weise erhältlichen Formkörper handelt es sich um einen amorphen, offenporigen, endkonturnahen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper beliebiger Dimensionen und Gestalt.

Der so erhältliche Formkörper hat eine geringere Anisotropie bezüglich der Dichte als nach dem Stand der Technik erhaltliche Formkörper.

Diese Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zu mindestens 64 Vol.-%, bevorzugt zu mindestens 70 Vol.% aus  $\text{SiO}_2$ -Partikeln bestehen und ein Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) von 1 ml/g bis 0,01 ml/g vorzugsweise 0,8 ml/g bis 0,1 ml/g besonders bevorzugt von 0,4 ml/g bis 0,1 ml/g haben und Poren mit einem Porendurchmesser von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 3 bis 6  $\mu\text{m}$  besitzen, die bis 1000°C sinterstabil sind oder

Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung haben, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 0,018 bis 0,0022  $\mu\text{m}$  liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 1,8 bis 2,2  $\mu\text{m}$  liegt.

Erfundungsgemäße Formkörper können ferner Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung haben, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 0,018 bis 0,0022  $\mu\text{m}$  liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 1,8 bis 2,2  $\mu\text{m}$  liegt, wobei sich die Porendurchmesserverteilung beim Erhitzen derart verändert, daß bei 1000°C eine monomodale Porendurchmesserverteilung vorliegt und der Porendurchmesser im Bereich von 2,2 bis 5,5  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 3,5 bis 4,5  $\mu\text{m}$  liegt und die innere Oberfläche des Formkörpers 100  $\text{m}^2/\text{g}$  bis 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$  vorzugsweise 50  $\text{m}^2/\text{g}$  bis 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.

Vorzugsweise sind die erfundungsgemäßen Formkörper bis 1000°C bezüglich ihres Volumens sinterstabil.

Bei Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit monomodaler Korngrößenverteilung (keine  $\text{SiO}_2$ -Partikel im Nanometerbereich vorhanden) zur Herstellung einer erfundungsgemäßen Dispersion lassen sich durch das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus der Dispersion Formkörper mit monomodaler Porenverteilung in einem Größenbereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 3 bis 6  $\mu\text{m}$  herstellen, wobei der Einsatz größerer Partikel in der Dispersion größere Poren im Formkörper bewirkt und eine enge Partikelgrößenverteilung in der Dispersion eine enge Porengrößenverteilung im Formkörper bewirkt.

Der Zusatz von geringen Mengen (in etwa 1 bis 4 Gew.-%) an Partikeln im Nanometerbereich hat keinen nennenswerten Einfluß auf die monomodale Porengrößenverteilung mit Porengrößen im unteren Mycrometerbereich im Formkörper.

Der Zusatz von größeren Mengen (in etwa 5 bis 50 Gew.-%) an Partikeln im Nanometerbereich bewirkt eine bimodale Porengrößenverteilung im Formkörper, der neben den genannten Poren auch Poren im unteren Nanometerbereich enthält.

In allen Fällen ändert sich der Gesamtfüllgrad des Formkörpers nicht.

Die Dichte des erfundungsgemäßen Formkörpers liegt zwischen 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$  und 1,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Die beschriebenen Formkörper mit monomodaler Porenverteilung sind bis 1000°C für mindestens 24 h sinterstabil. Ferner sind sie thermisch stabil und weisen einen sehr geringen thermischen Ausdehnungsfaktor auf.

Erfundungsgemäße Formkörper, die aus einer Dispersion mit bimodaler Korngrößenverteilung hergestellt werden, zeigen eine höhere Festigkeit als Grünkörper, die aus einer erfundungsgemäßen Dispersion mit monomodaler Korngrößenverteilung hergestellt wurden.

Die beschriebenen Formkörper können aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften vielfältig verwendet werden, z. B. als Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien, Hitzeschilder, Katalysatorträgermaterialien sowie als "preform" für Glasfasern, Lichtleitfasern, optischen Gläsern oder Quarzgütern aller Art dienen.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform können die porösen Formkörper mit unterschiedlichsten Molekülen, Stoffen und Substanzen ganz oder teilweise versetzt werden. Bevorzugt sind Moleküle, Stoffe und Substanzen, die katalytisch aktiv sind. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden angewendet werden, wie sie z. B. in US 5655046 beschrieben sind.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform weist der offenporige Grünkörper Poren im oberen Nanometer- bis un-

# DE 199 43 103 A 1

teren Mycrometerbereich auf, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10  $\mu\text{m}$ . Dies ermöglicht erst eine rasche Vakuumsinterung, da man sich bei der nicht im Knudsen-Bereich befindet.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform weist der offenporige Grünkörper Poren mit einer bimodalen Verteilung im unteren Nanometer- bis unteren Mycrometerbereich auf, bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 nm und 1 bis 10  $\mu\text{m}$ .

5 In einer speziellen Ausführungsform können die so erhaltenen Formkörper noch einer Sinterung unterzogen werden. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z. B. Vakuumsintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Sintern mittels Plasma oder Laser, induktives Sintern oder Sintern in einer Gasatmosphäre bzw. Gasstrom verwendet werden. Bevorzugt ist eine Sinterung im Vakuum oder einem Gasstrom. Besonders bevorzugt ist eine Sinterung im Vakuum mit Drücken zwischen 10–5 mbar und 10–3 mbar.

10 Die zur Sinterung notwendigen Temperaturen liegen zwischen 1400°C und 1700°C, bevorzugt zwischen 1500°C und 1650°C.

Der Formkörper kann dabei frei stehend, liegend oder hängend sowie mit jeder dem Fachmann bekannten Methode abgestützt gesintert werden. Ferner ist auch eine Sinterung in einer sinterstabilen Form möglich. Bevorzugt sind hierbei Formen aus Materialien, die nicht zu einer nachträglichen Verunreinigung des Sintergutes führen. Besonders bevorzugt sind Formen aus Graphit. Handelt es sich bei den zu sinternden Formkörpern um Tiegel, so ist auch eine Sinterung auf einem Dorn, bestehend z. B. aus Graphit möglich, wie z. B. in der DE 22 18 766 beschrieben.

15 Ferner können die Formkörper auch in speziellen Atmosphären wie z. B. He, SiF<sub>4</sub> gesintert werden, um eine Nachreinigung und/oder eine Anreicherung bestimmter Atome und Moleküle im Sintergut zu erreichen. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z. B. in US 4979971 beschrieben, verwendet werden.

20 Ferner können zur Nachreinigung auch Methoden verwendet werden, wie sie z. B. in EP 199787 beschrieben sind.

Bevorzugte Substanzen zur Nachreinigung sind dabei solche, die mit den Verunreinigungen leicht flüchtige Verbindungen, wie z. B. Metallhalogenide bilden. Bevorzugte Substanzen sind reaktive Gase, wie z. B. Cl<sub>2</sub> oder HCl, sowie leicht zersetzbare Stoffe wie z. B. Thionylchlorid. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Thionylchlorid oberhalb der Zersetzungstemperatur.

25 Auf diese Weise lässt sich ein 100% amorpher (kein Cristobalit), transparenter, gasundurchlässiger gesinterter Kieselglasformkörper mit einer Dichte von mindestens 2,15 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 2,2 g/cm<sup>3</sup> herstellen.

In einer besonderen Ausführungsform weist der gesinterte Kieselglasformkörper keine Gaseinschlüsse und vorzugsweise eine OH-Gruppen Konzentration von  $\leq 1$  ppm auf.

30 In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der gesinterte Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von  $\leq 300$  ppmw, bevorzugt  $\leq 100$  ppmw, besonders bevorzugt  $\leq 10$  ppmw und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  ppmw auf.

Die so hergestellten Kieselglasformkörper eignen sich prinzipiell für alle Anwendungen, in denen Kieselglas verwendet wird. Bevorzugte Anwendungsfelder sind Quarzgüter aller Art, Glasfasern, Lichtleitfasern und optische Gläser.

35 Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet sind hochreine Kieselglastiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können die Dispersionen und/oder die porösen Formkörper und/oder die gesinterten Kieselgaskörper mit Molekülen, Stoffen und Substanzen versetzt sein, die den jeweiligen Formkörpern zusätzliche Eigenschaften vermitteln.

40 In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird die Dispersion und/oder der poröse Formkörper ganz oder teilweise mit Verbindungen versetzt, die eine Cristobalitbildung fördern oder bewirken. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen verwendet werden, die eine Cristobalitbildung fördern und/oder bewirken, wie z. B. in EP 0753605, US 5053359 oder GB 1428788 beschrieben. Bevorzugt sind hierbei BaOH und/oder Aluminumverbindungen.

45 Nach dem Sintern eines solchen Formkörpers erhält man insbesondere Tiegel zum Kristallziehen von Si-Einkristallen, die eine Cristobalitschicht innen und/oder außen besitzen oder ganz aus Cristobalit bestehen. Diese Tiegel eignen sich besonders zum Kristallziehen, da sie temperaturstabil sind und z. B. eine Siliziumschmelze weniger stark verunreinigen. Dadurch kann eine höhere Ausbeute beim Kristallziehen erreicht werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

50

## Beispiel 1

In einem 600 ml Kunststoffbecher wurden 170 g bidest. H<sub>2</sub>O vorgelegt. Mit einem handelsüblichen Propellerrührer wurden zunächst 45 g Fumed Silica (Aerosil® OX 50 der Firma Degussa, BET Oberfläche 50 m<sup>2</sup>/g) in 15 min eingerührt. Anschließend wurden 845 g Fused Silica (Excelsia® SE-30 der Firma Tokuyama, mittlere Teilchengröße 30  $\mu\text{m}$ ) erst zügig; zum Schluß in kleineren Portionen zugegeben und in wenigen Minuten dispergiert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers wurde dabei von anfangs 400 U/min nach und nach auf 2000 U/min erhöht.

55 Im Anschluß an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

60 Die so hergestellte Dispersion bestand aus 890 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 83,96 Gew.-% entspricht (davon wiederum 94,94% Fused Silica und 5,06% Fumed Silica).

Ein Teil der Dispersion wurde in zwei oben offene rechteckige Formen aus PTFE (5 cm · 15 cm · 2 cm) gegossen. Nach 4 Stunden wurden die beiden Formkörper durch Zerlegen der Form entformt und in einem Trockenschrank bei 200°C getrocknet. Die getrockneten Formkörper hatten eine Dichte von 1,62 g/cm<sup>3</sup>.

65 Mittels Quecksilberporosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,20 ml/g und eine innere Oberfläche von 30 m<sup>2</sup>/g bestimmt.

Ein Formkörper wurde in einem Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) gesintert, indem er für eine Minute auf 1620°C mit einer Aufheizrate von 2°C/min erhitzt wurde.

Der so erhaltene gesinterte Formkörper hatte eine Dichte von 2,2 g/cm<sup>3</sup>, bestand aus 100% amorphem, transparenten,

# DE 199 43 103 A 1

gasundurchlässigen Kieselglas ohne Gaseinschlüsse und einem OH-Gruppen Gehalt unterhalb von 1 (quantitative Bestimmung mittels IR-Spektroskopie in Transmission).

Der meßbare Schrumpf gegenüber dem porösen Formkörper betrug bezogen auf das Volumen 26,37%, was einem linearen Schrumpf von 10% entspricht.

Der zweite Formkörper wurde ebenfalls in einem Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) bis auf 1620°C mit einer Aufheizrate von 2°C/min erhitzt. Bei den erreichten Temperaturen von 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C wurde jeweils die Dichte des Formkörpers bestimmt. Die derart bestimmte Dichte des Formkörpers in Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Temperatur [°C]	Dichte [g/cm³]
200	1,62
400	1,61
600	1,63
800	1,62
1000	1,63
1200	1,68
1400	1,81
1600	2,20

Fig. 1 zeigt eine REM Aufnahme des bei 200°C getrockneten Formkörpers.

Ferner wurde bei den erreichten Temperaturen von 200°C, 600°C, 1000°C, 1200°C und 1400°C jeweils die Porenverteilung des Formkörpers mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Diese Porenverteilung ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Ferner wurden von den Proben bei den genannten Temperaturen das Porenvolumen und die innere Porenoberfläche bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Porenvolumen und innere Porenoberfläche (mittels Quecksilberporosimetrie)

Probe	Porenvolumen [ml/g]	Inneren Oberfläche [m²/g]
200°C	0,24	33,23
600°C	0,22	33,068
1000°C	0,21	27,78
1200°C	0,18	8,217
1400°C	0,097	2,01

## Beispiel 2

In einem 600 ml Kunststoffbecher wurden 150 g bidest. H<sub>2</sub>O vorgelegt. Mit einem handelsüblichen Propellerrührer wurden 719 g Fused Silica (Excelsia® SE-30 der Firma Tokuyama, mittlere Teilchengröße 30 µm) erst zügig, zum Schluß in kleineren Portionen zugegeben und in wenigen Minuten dispergiert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers wurde dabei von anfangs 400 U/min nach und nach auf 2000 U/min. erhöht.

Im Anschluß an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

# DE 199 43 103 A 1

Die so hergestellte Dispersion bestand aus 719 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 82,74 Gew.-% entspricht. Ein Teil der Dispersion wurde in eine offene rechteckige Form aus PTFE (5 cm · 15 cm · 2 cm) gegossen. Nach 4 Stunden wurde der Formkörper durch Zerlegen der Form entformt und in einem Trockenschränk bei 200°C getrocknet. Der getrocknete Formkörper hatte eine Dichte von 1,52 g/cm<sup>3</sup>.

5 Der Formkörper wurde in einem Hochvakuum (10<sup>-5</sup> mbar) gesintert, indem er mit einer Aufheizrate von 2°C/min für eine Minute auf 1620°C erhitzt wurde.

Der so erhaltene gesinterte Formkörper hatte eine Dichte von 2,18 g/cm<sup>3</sup>, bestand aus 100% amorphem, transparenten, gasundurchlässigen Kieselglas ohne Gaseinschlüsse und einem OH-Gruppen Gehalt unterhalb von 1 ppm (quantitative Bestimmung mittels IR-Spektroskopie in Transmission).

10 Der meßbare Schrumpf gegenüber dem porösen Formkörper betrug bezogen auf das Volumen 30,92%, was einem linearen Schrumpf von 11% entspricht.

## Vergleichsbeispiel 1

15 In Anlehnung an EP 653381 wurde Siliziumdioxid in einer Kugelmühle gemahlen, bis eine Kornverteilung im Bereich von > 0,45 µm bis < 50 µm vorlag, wobei der Hauptanteil von etwa 60% zwischen 1 µm und 10 µm lag. Bei dem Versuch, wie im Beispiel 1 eine Dispersion mit einem Feststoffanteil von ≥ 80 Gew.-% herzustellen, wurde die Dispersion bei 79 Gew.-% Feststoffanteil schlagartig fest. Eine Überführung der Masse in eine Form war nicht mehr möglich.

## Vergleichsbeispiel 2

20 In Anlehnung an EP 318100 wurde versucht, eine pyrogene Kiesel säure mit einer BET Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g in Wasser zu dispergieren. Bei dem Versuch, wie im Beispiel 1 eine Dispersion mit einem Feststoffanteil von ≥ 80 Gew.-% herzustellen, wurde die Dispersion schon bei 42 Gew.-%-Feststoffanteil schlagartig fest. Eine Überführung der Masse in eine Form war nicht mehr möglich. Auch mit Verwendung von Ammoniumfluorid als Verflüssiger konnte nur ein Feststoffanteil von 48 Gew.-% dispergiert werden. Eine Überführung der Masse in eine Form war wiederum nicht möglich.

## Patentansprüche

- 30 1. Homogene, sehr gut gießfähige Dispersion von amorphen, SiO<sub>2</sub>-Partikeln in einem Dispersionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 80 Gew.-% an amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikeln aufweist.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Füllgrad von mindestens 83 Gew.-% an amorphen, SiO<sub>2</sub>-Partikeln aufweist.
- 35 3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsmittel ein polares oder unpolares organisches Lösungsmittel oder Wasser vorhanden ist.
4. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsmittel Wasser, das einen Widerstand von ≥ 18 MegaOhm · cm vorhanden ist.
5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer möglichst runden und kompakten Morphologie vorhanden sind.
- 40 6. Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Dichte der SiO<sub>2</sub>-Partikel zwischen 1,0 und 2,2 g/cm<sup>3</sup> liegt.
7. Dispersion nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel an ihrer Oberfläche ≤ 3 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> besitzen.
- 45 8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als amorphes SiO<sub>2</sub> nachgesinterte Kiesel säure (Fused Silica) oder amorphe gesinterte oder kompaktierte SiO<sub>2</sub> vorhanden ist.
9. Dispersion nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO<sub>2</sub>-Partikel in hochreiner Form vorliegen.
- 50 10. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe SiO<sub>2</sub> eine bimodale Partikelgrößenverteilung aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel mit möglichst runder und kompakter Form in ein vorgelegtes Dispersionsmittel derart eingearbeitet werden, daß die Ausbildung eines dilatanten Verhaltens weitgehend unterdrückt wird.
- 55 12. Verfahren zur Herstellung eines porösen, und amorphen SiO<sub>2</sub>-Formkörpers mit extrem hohem Füllgrad umfassend die Schritte
  - 1) Herstellung einer Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Partikeln,
  - 2) Überführen der Dispersion in eine Form,
  - 3) Entformen des Formkörpers nach dem Erstarren der Dispersion,
  - 4) Trocknung des Formkörpers,
- 60 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Partikeln ein Füllgrad von mindestens 80 Gew.-% SiO<sub>2</sub> erreicht wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion und/oder der poröse Formkörper ganz oder teilweise mit Verbindungen versetzt wird, die eine Cristobalithbildung fördern oder bewirken.
- 65 15. Amorpher, offenporiger, endkonturnaher SiO<sub>2</sub>-Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13 hergestellt ist.
16. Amorpher, offenporiger, endkonturnaher SiO<sub>2</sub>-Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er zu mindestens 64 Vol.-% aus SiO<sub>2</sub>-Partikeln besteht und ein Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) von 1 ml/g bis 0,01 ml/g hat und Poren mit einem Porendurchmesser von 1 bis 10 µm besitzt die bis 1000°C sinterstabil

# DE 199 43 103 A 1

sind oder Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung hat, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$  liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  liegt.

16. Amorpher, offenporiger, endkonturnaher  $\text{SiO}_2$ -Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung hat, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$  liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  liegt, wobei sich die Porendurchmesserverteilung beim Erhitzen derart verändert, daß bei 1000°C eine monomodale Porendurchmesserverteilung vorliegt und der Porendurchmesser im Bereich von 2,2 bis 5,5  $\mu\text{m}$  liegt und die innere Oberfläche des Formkörpers  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. 5

17.  $\text{SiO}_2$ -Formkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß er bezüglich seines Volumens bis 1000°C sinterstabil ist. 10

18.  $\text{SiO}_2$ -Formkörper dadurch gekennzeichnet, daß er eine Dichte zwischen  $1,4 \text{ g/cm}^3$  und  $1,8 \text{ g/cm}^3$  besitzt.

19. 100% amorpher, transparenter, gasundurchlässiger, gesinterter Kieselglasformkörper mit einer Dichte von mindestens  $2,15 \text{ g/cm}^3$ .

20. Kieselglasformkörper gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er keine Gaseinschlüsse aufweist.

21. Kieselglasformkörper gemäß einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß er eine OH-Gruppen Konzentration von  $\leq 1 \text{ ppm}$  aufweist.

22. Kieselglasformkörper gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Fremdatomanteil an Metallen von  $\leq 300 \text{ ppmw}$  hat.

23. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22 als Tiegel für das Ziehen von Silizium-einkristallen. 20

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

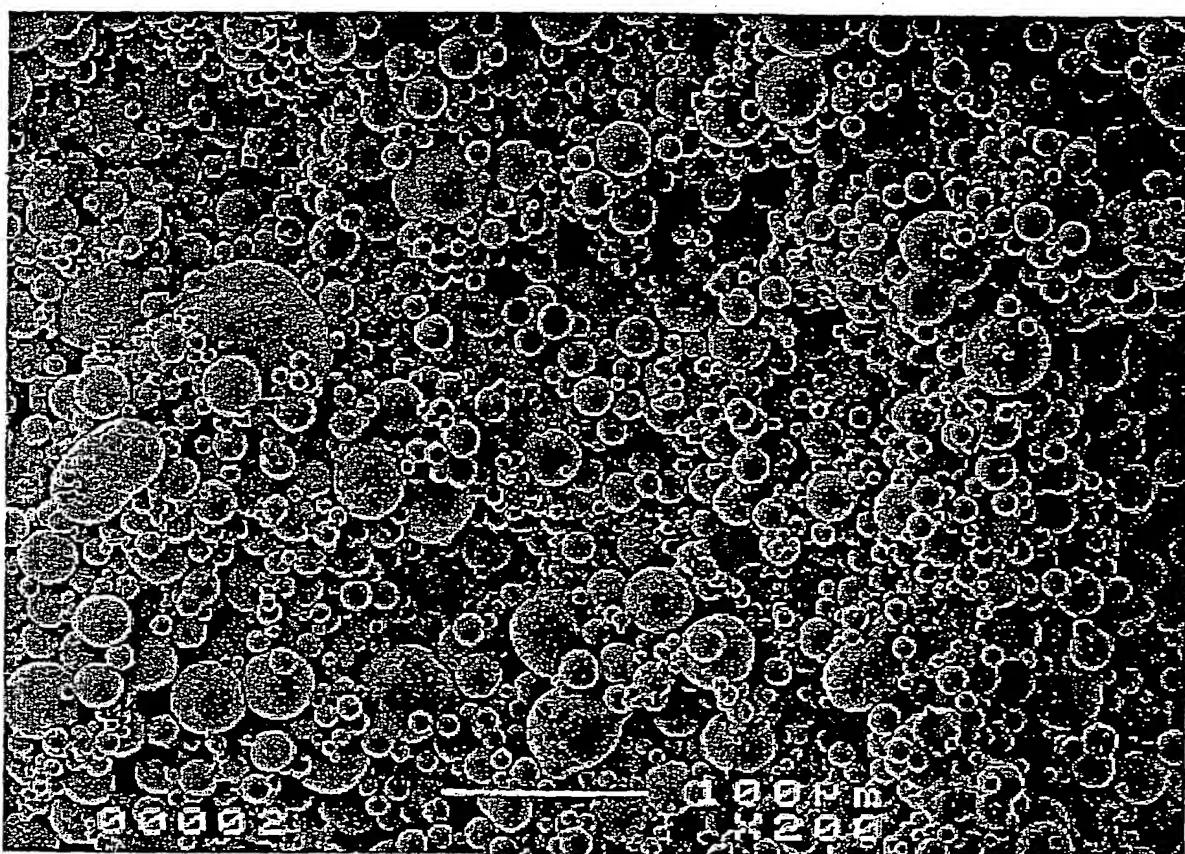
55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1: REM Aufnahme des bei 200°C getrockneten Formkörpers aus Beispiel 1



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 2: Porenverteilung des auf 200°C, 600°C, 1000°C und 1200°C und 1400°C erhitzten Formkörpers.

